

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-084037

(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl.

H01S 5/327

C09K 11/08

C09K 11/54

(21)Application number : 2000-270302 (71)Applicant : CANON INC

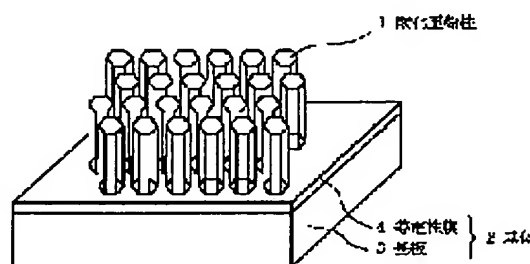
(22)Date of filing : 06.09.2000 (72)Inventor : IWASAKI TATSUYA

(54) LIGHT EMITTING BODY AND STRUCTURE, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emission body made of zinc oxide having high-level light emitting capacity by providing a cyclic structure of nanometer to submicron size.

SOLUTION: This light emission body has a base 2 and zinc oxide columns 1 consisting principally of zinc oxide, and the zinc oxide columns 1 are substantially hexagonal and arranged substantially at right angles to the surface of the base.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the emitter which has a base and two or more pillar-shaped members which use a zinc oxide as a principal component, and this pillar-shaped member is a hexagonal prism configuration substantially, and is characterized by coming to be arranged perpendicularly substantially to said base front face.

[Claim 2] Two or more pillar-shaped members which use said zinc oxide as a principal component are emitters according to claim 1 characterized by coming to be arranged periodically substantially.

[Claim 3] The emitter according to claim 2 with which the array period of the zinc-oxide column arranged at this periodic target is characterized by being smaller than luminescence wavelength.

[Claim 4] This zinc-oxide column is an emitter according to claim 1 to 3 characterized by being arranged in the shape of a triangular grid.

[Claim 5] This zinc-oxide column is an emitter given in claim 2 to which it has a forward hexagon-like cross section substantially, and array bearing of this periodic structure is characterized by being almost equal to the sense from the column core of the zinc-oxide column of a hexagonal prism configuration to the direction of top-most vertices thru/or one term of 4.

[Claim 6] The emitter according to claim 5 with which array bearing of this periodic structure is characterized by being almost equal to the sense from a column core to the field core of a side face of the zinc-oxide column of a hexagonal prism configuration.

[Claim 7] This base is an emitter given in claim 1 characterized by consisting of conductive film on a substrate and this substrate thru/or one term of 6.

[Claim 8] This conductive film is an emitter according to claim 7 characterized by using Pt, Cu, or Pd as a principal component.

[Claim 9] This conductive film is an emitter according to claim 8 characterized by carrying out orientation in the 111 directions perpendicularly to this substrate.

[Claim 10] This zinc-oxide column is an emitter given in claim 1 characterized by carrying out orientation in the direction of a c-axis perpendicularly to this base thru/or one term of 9.

[Claim 11] This zinc-oxide column is an emitter given in claim 1 characterized by being allotted in the pore of an anodic oxidation alumina thru/or one term of 10.

[Claim 12] The structure characterized by coming to have the zinc-oxide column of the hexagonal prism configuration which stood straight periodically and was allotted on the base and this base.

[Claim 13] This base is the structure according to claim 12 characterized by consisting of conductive film on a substrate and this substrate.

[Claim 14] The manufacture approach of the emitter according to claim 1 to 13 characterized by having the process which forms the pattern of the pore of the shape of a circle arranged periodically, and an ellipse the process which produces the conductive film and is used as a base on a substrate, and on this base, and the process into which a zinc-oxide column is grown up in the solution which contains zinc ion in the pore on this base.

[Claim 15] This pore is the manufacture approach of the emitter according to claim 14 characterized by being an ellipse-like.

[Claim 16] The process which forms the pattern of the pore of the shape of this shape of a circle and an ellipse is the manufacture approach of the emitter according to claim 14 or 15 characterized by having the process which forms a pore formation start point in the front face of aluminum prepared

on the base, and the process used as the anodic oxidation alumina which has pore by anodizing this aluminum.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the structure which has the periodic structure of submicron size from NANOMETA especially the illuminant in which the pillar-shaped matter which consists of a zinc oxide carried out the periodic array, a light emitting device, laser, and the optical element that possesses the above-mentioned structure further in detail about an illuminant, the structure, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, a zinc oxide is followed from the descriptions, such as a wide gap semi-conductor and a piezo-electric property, to fields, such as disassembly of light emitting devices including laser or LED, a fluorescent substance, waveguide, a transparent electrode, a piezoelectric device, an optoelectric transducer, sensitization material, and harmful matter, and antibacterial, and research is briskly done in **. For example, in JP,10-256673,A, it was shown from the thin film of a zinc oxide that the laser oscillation of an ultraviolet area is possible.

[0003] unique [in / on the other hand, an electron shuts up by making magnitude of a semi-conductor small from NANOMETA to submicron size, and / ** and a surface action] -- electric, optical, and chemical property are expectable. if it has the magnitude of nano size and implementation is [the crystalline outstanding structure] further possible with such a viewpoint to a zinc oxide -- a light emitting device and a photo-electric-conversion function -- including, the further improvement in electric, optical, and chemical property is expectable.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was difficult to create conventionally the zinc-oxide ingredient which has the magnitude of nano size and was excellent in crystallinity by simple technique. As the technique of generally creating the ingredient of nano size, photolithography is begun and creation by semi-conductor processing techniques including detailed pattern drawing techniques, such as electron beam lithography and X diffraction exposure, is raised. However, such technique has problems, like the badness of the yield and the cost of equipment are high, and technique which can be created with sufficient repeatability by simple technique is desired.

[0005] Moreover, there is technique by spreading and baking of the colloidal solution as the particle creation technique of nano size. Although this technique is comparatively simple, a technical problem is in a controllability or repeatability to the crystallinity of a zinc oxide, a particle configuration, etc. which are created.

[0006] When the official report of above-mentioned JP,10-256673,A was mentioned and the nano crystal thin film of the hexagonal prism of the size which is about 50nm was used as an example which carried out structure control of the zinc oxide which has the structure of nano meter size, it was reported that a laser oscillation threshold is low.

[0007] To others, the report which grew up the whisker of a zinc oxide on the substrate with the atmospheric-air open sand mold CVD is raised as an example which produced the zinc oxide of a pillar-shaped configuration ("Jpn.J.Appl.Phys." Vol.38(1999) L586). However, the path of a whisker is comparatively as thick as more than the diameter of several microns.

[0008] Application with these approaches sufficient from the reasons that a substrate is restricted to

silicon on sapphire, using hot growth conditions, nil why control of structure is inadequate, etc. has come to be made.

[0009] It is offering the structure which consists of a zinc oxide with which the purpose of this invention has periodic structure in submicron size from NANOMETA on the conductive film in view of the above, and is applying to optical elements including a light emitting device etc. by using this structure as an emitter. Moreover, this invention aims at offering the approach of manufacturing the above-mentioned emitter easily.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is solvable with the following configurations and processes of this invention. That is, it is the emitter which this invention has a base and two or more pillar-shaped members which use a zinc oxide as a principal component, and this pillar-shaped member is a hexagonal prism configuration substantially, and is characterized by coming to be arranged perpendicularly substantially to said base front face.

[0011] It is desirable to come to have the zinc-oxide column of the hexagonal prism configuration perpendicularly arranged periodically substantially on this base. It is desirable that the array period of the zinc-oxide column arranged at this periodic target is smaller than luminescence wavelength. As for this zinc-oxide column, it is desirable to be arranged in the shape of a triangular grid. This zinc-oxide column has a forward hexagon-like cross section, and it is desirable that array bearing of this periodic structure is almost equal to the sense from the column core of the zinc-oxide column of a hexagonal prism configuration to the direction of top-most vertices. This zinc-oxide column has a forward hexagon-like cross section, and it is desirable that array bearing of this periodic structure is almost equal to the sense from a column core to the field core of a side face of the zinc-oxide column of a hexagonal prism configuration. As for this base, it is desirable to consist of conductive film on a substrate and this substrate.

[0012] As for this conductive film, it is desirable to use Pt, Cu, or Pd as a principal component. Although orientation of this conductive film is perpendicularly carried out in the 111 directions to this substrate, it is desirable. As for this zinc-oxide column, it is desirable to carry out orientation in the direction of a c-axis perpendicularly to this base. As for this zinc-oxide column, being allotted in the pore of an anodic oxidation alumina is desirable.

[0013] Moreover, this invention is the structure characterized by coming to have the zinc-oxide column of the hexagonal prism configuration which stood straight periodically and was allotted on the base and this base. As for this base, it is desirable to consist of conductive film on a substrate and this substrate.

[0014] Furthermore, this invention is the manufacture approach of the above-mentioned emitter characterized by to have the process which forms the pattern of the pore of the shape of the shape of a circle arranged periodically, and an ellipse the process which produces the conductive film and is used as a base on a substrate, and on this base, and the process into which a zinc-oxide column is grown up in the solution which contains zinc ion in the pore on this base.

[0015] As for this pore, it is desirable that it is an ellipse-like. As for the process which forms the pattern of the pore of the shape of this shape of a circle, and an ellipse, it is desirable to have the process which forms a pore formation start point in the front face of aluminum prepared on the base, and the process used as the anodic oxidation alumina which has pore by anodizing this aluminum.

[0016] By this invention, it has the magnitude of nano size and the zinc-oxide column of the zinc-oxide ingredient excellent in crystallinity, especially nano size can be produced. Thereby, it can consider as the emitter of high performance. Especially, it is an about several 10-500nm diameter, namely, a super-thin zinc-oxide column can be stood straight and formed on the substrate which has conductivity. Thereby, the electrical connection of a zinc-oxide column and a substrate electrode becomes possible. Thereby, it is not necessary to use expensive single crystal substrates including sapphire.

[0017] Furthermore, application to an optical element is enabled as a photograph nick crystal by arranging a zinc oxide column periodically in submicron size in this way. Especially, although a zinc-oxide column is a hexagonal prism also in JP,10-256673,A, it is the continuation film, and in this invention, a column-like zinc oxide separates mutually, and it differs at the point arranged periodically.

[0018] A photograph nick crystal is arranging periodically the part where two or more kinds of refractive indexes' (dielectric constant's) differ, and controls the optical property (J. D.Joannopoulos et al."Photonic Crystals"Princeton University Press). Also in light, the periodicity of the refractive index of wavelength extent produces a photograph nick band so that such a medium may be guessed, although Bragg reflection of the electron wave is carried out in the band formation theory of a semi-conductor and the dispersion relation of Energy E and the wave number k forms a band. Furthermore, the wavelength field where light cannot exist depending on the periodic structure, i.e., a photograph nick band gap, is formed. In order to control such a photograph nick band, several $[1/\lambda]$ of the sizes of the wavelength of light are needed from wavelength extent of light as the structure period.

[0019] That is, in this invention, the periodic structure (photograph nick crystal) of the size below the wavelength of light is produced with a zinc oxide, and it can expect to apply as various optical elements including a light emitting device by designing the periodic structure suitably to the emission spectrum and distributed property of a zinc oxide. It is using especially the mode the group velocity of a photograph nick band being small, and the local mode accompanying defect structure, and the reduction in the threshold of an oscillation of efficient-izing of a light emitting device and a laser component etc. is possible. In case it uses for others as a fluorescent substance, it can use for control of the life time of fluorescence. That is, it is carrying out a periodic array and using a column-like zinc oxide as a photograph nick crystal, and the reduction in the threshold of an oscillation of efficient-izing of a light emitting device and a laser component etc. is possible. A photograph nick crystal can expect the application as various optical elements including waveguide or a polarizing element from others.

[0020] Although especially a zinc oxide can be used as a luminescent material which carries out green luminescence accompanying band edge luminescence of ultraviolet radiation, an oxygen deficiency, or Zn defect between grids, in a desired wavelength region, it can consider as the light emitting device of high performance by applying the periodic structure (photograph nick crystal) corresponding to luminescence wavelength.

[0021] The structure possessing the zinc-oxide column of this invention can begin the optoelectric transducer, photocatalyst, and field emission mold electron emission component other than a light emitting device, and can apply them in the large range as functional materials, such as various electron devices and a micro device, a structural material, etc.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the structure (emitter) which has arranged the zinc-oxide column on the base of this invention is explained using drawing 3 from drawing 1.

[0023] <Configuration> drawing 1 is the conceptual diagram showing an example of the structure (emitter) of this invention. Like drawing 1, the emitter of this invention stands straight on a base 2, and the zinc-oxide column 1 which is luminescent material comes to arrange it periodically. The zinc-oxide column 1 of this invention uses oxygen and zinc as a principal component, and has especially hexagonal prism-like structure.

[0024] Drawing 2 is the conceptual diagram showing the example of the configuration where the zinc-oxide column of this invention was seen from the upper part. A hexagon as shown in drawing 2 (b) and (c), hexagons with a round angle like drawing 2 (d) including a hexagonal prism like drawing 2 (a), etc. are mentioned in the thing of a forward hexagon seen from the upper part.

[0025] Drawing 3 is the perspective view showing the zinc-oxide column of this invention. What has the round angle of a hexagonal prism, the thing in which a tip has a spindle-like configuration as shown in drawing 3 (d) are mentioned like the thing of a hexagonal prism, and drawing 3 (c) like the thing of a forward hexagonal prism, and drawing 3 (b) like drawing 3 (a).

[0026] Although the zinc-oxide column of this invention can have the crystal structure of polycrystal, a single crystal, and which amorphous arbitration, its structure of excelling in luminescence ability is desirable, and the thing which is excellent in crystallinity, especially its single crystal are desirable. By choosing suitably the below-mentioned film production conditions and below-mentioned substrate substrate of a zinc oxide, a c-axis is turned upward to a substrate and the zinc oxide which was excellent in orientation can be grown up. The zinc oxide of the shape of a hexagonal prism which turned the c-axis upward especially can be grown up. It is a good better pile

to produce on conditions which become pillar-shaped six square shapes from a viewpoint of the quality of a zinc-oxide column, i.e., crystallinity, c-axis orientation, etc., if it furthermore says. It is desirable that it can consider as the direction of a c-axis in the height direction of a hexagonal prism from such a viewpoint in the hexagonal prism which consists of a zinc oxide of this invention, and to become the single crystal of a hexagonal prism further.

[0027] Moreover, it is desirable to consist of such a 6 square-shape-like zinc-oxide column and a zinc-oxide column which has and allots directivity to a base, for example, it can form perpendicularly substantially to a base.

[0028] Although it depends for the configuration of a zinc-oxide column, and size on creation conditions, a size is several nm - several micrometers, and several 10nm - 10 micrometers of numbers, and the aspect ratio of die length are about one to 200 range.

[0029] The presentation of the zinc oxide in this invention will not be limited especially if oxygen and zinc are used as a principal component. Moreover, a carrier polarity, a carrier consistency, etc. are controllable by doping B, aluminum, Ga, In, N, P, As, etc. Furthermore, luminescence level is also controllable by installation of impurities including an oxygen deficiency or rare earth.

[0030] As a base 2, the single crystal substrate of arbitration, such as silicon on sapphire, Si substrate, a GaN substrate, and a ZnO substrate, glass substrates including quartz glass, and the thing that formed the thin film of arbitration on these substrates further can be used. Although the zinc-oxide column 1 may be directly arranged on such a substrate 3, since arranging the conductive film 4 can use the conductive film as an electrode, it enables electric connection and cheap substrates, such as a glass substrate, can be used for a substrate, it is desirable.

[0031] Moreover, it can consider as a photograph nick crystal with carrying out two-dimensional array of the above-mentioned zinc-oxide column, and constituting it on a base. A photograph nick crystal consists of structures where the part where two or more kinds of refractive indexes (dielectric constant) differ was made to arrange periodically, as explained previously. In order to control such a photograph nick band, several [1/] of the sizes of the wavelength of light are needed from wavelength extent of light as the structure period.

[0032] In the photograph nick crystal which arranged the emitter of this invention, i.e., a zinc oxide, periodically, in order to control luminescence of a visible region from the ultraviolet area, about 100-400nm periodic structure is needed. In this invention, although effectiveness shows up in reduction in a density of states, the anisotropy of dispersion relation, etc. in luminescence wavelength according to the photograph nick band structure produced according to periodic structure, it is more desirable that the photograph nick band gap is open. As periodic structure of a two-dimensional photograph nick crystal, although a square array, a triangular lattice, etc. are raised, the triangular grid structure of arrays which was symmetrical with six directions and was regularly arranged in the shape of a honeycomb from a viewpoint that a photograph nick band gap opens as shown in drawing 4 is desirable. When the zinc-oxide column of a hexagonal prism is applied to such a triangular lattice, it is more desirable from the symmetric property being in agreement by controlling bearing of an array, and bearing within a field of a hexagonal prism. For example, the array whose direction to which the core 12 and top-most vertices 13 of a hexagonal prism (form) are connected corresponds the periodic direction 11 of the triangular grid 10 like drawing 4 (a), By making it in agreement with the direction of the core 14 of a hexagonal prism (form), and the field core 15 of a side face (side) like drawing 4 (b), enhancement is made possible for the electronic-light interaction accompanying enhancement of the anisotropy of photograph nick band structure and bearing of crystal field and radiating space suiting. When this uses as a light emitting device, the improvement in luminous efficiency and enhancement of a luminescence anisotropy are possible.

[0033] The <production approach>, next the manufacture approach of the emitter (structure) which consists of a zinc oxide of this invention are explained. as the production approach of the zinc-oxide column of this invention -- MBE -- although law, laser vacuum deposition, a CVD method, the grown method in a solution, a spatter, a vacuum deposition method, etc. are raised, it is simple, and it is low cost and the growth-among solution process that a good zinc-oxide column can be grown up is desirable.

[0034] That is, it is desirable to use the deposit from a solution which has zinc ion as the production approach of the zinc-oxide column of this invention. The above-mentioned structure of a large area

is cheaply producible by using zinc-oxide growth in a solution. For example, it is possible to form the zinc-oxide film by dipping a sample 31 using a reactor as shown in drawing 10 into the reaction solution 32 which consists of zinc nitrate and a water solution of DMAB (dimethylamine borane). The above zinc-oxide columns can be grown up by choosing suitable conditions, such as concentration and temperature, and using a suitable base. Under the present circumstances, ultraviolet radiation 34 can also be irradiated.

[0035] Moreover, a zinc oxide can be alternatively grown up into the catalyst grant section by giving iron family elements, such as noble-metals elements, such as Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Rh, and Ir, and nickel, Fe, Co, as a catalyst to a substrate front face. Dipping in the solution containing the above-mentioned catalyst ion as the grant approach of a catalyst, producing the film which consists of an element used as a catalyst, etc. are raised. However, in order to upright the direction of a zinc-oxide column to a substrate, it is desirable to use the base which produced the continuation film of the ingredient which can serve as a catalyst as conductive film. For example, producing the continuation film of noble metals, such as Pt, Pd, and Cu, is raised. Thus, since the zinc-oxide column should be straight stood to the substrate at the abbreviation perpendicular by using a base with the film which used flat noble metals as the principal component, it is desirable. furthermore, the point fellows to whom that this noble-metals substrate is carrying out orientation to for example, 111 bearings etc. lessens configuration dispersion and consistency dispersion of a zinc-oxide column -- it is desirable. [0036] This noble-metals film can be used for a zinc-oxide column after growing up a zinc-oxide column as an electrode (potential is impressed) which supplies a current. Thereby, it can consider as a base 2 and the structure characterized by consisting of zinc-oxide columns 1 which have and allot directivity to a base like drawing 1.

[0037] Using the patterning technique which applied the technique of electron beam lithography and etching first as the technique of arranging the zinc oxide column of this invention periodically is mentioned. Producing the pattern of a request on a base beforehand and growing up a zinc-oxide column the back is mentioned to this. For example, by performing above-mentioned growth among liquid, after carrying out patterning of the periodic pore, a zinc-oxide column can be grown up from each pore.

[0038] However, since such technique has problems, like the badness of the yield and the cost of equipment are high in patterning formation, it is desirable to use the regular nano structure formed automatically as follows. For example, an anodic oxidation alumina film etc. is mentioned. Since an anodic oxidation alumina can produce the aspectual high two-dimensional period structure covering a large area, i.e., 2D photograph nick crystal, by the simple technique of anodic oxidation, it is the most desirable. Moreover, since it is controllable by production conditions in several 10 to 500nm, and the periodic size is visible, it is useful to production of a photograph nick crystal in an ultraviolet area.

[0039] Moreover, a column-like zinc oxide is cheaply producible with nano meter size by the process simple by applying the process which applied the anodic oxidation alumina again.

[0040] An anodic oxidation alumina nano hole is explained below. An anodic oxidation alumina nano hole is produced by anodizing aluminum film, aluminum foil, an aluminum plate, etc. in a certain specific acidic solution (for example, reference, such as R.C.Furneaux, W.R.Rigby & A.P.Davidson "NATURE" Vol.337, and P147 (1989)). The schematic diagram of an anodic oxidation alumina nano hole is shown in drawing 8. this anodic oxidation alumina layer 52 -- aluminum and oxygen -- a principal component -- carrying out -- the nano hole (pore) 53 of the shape of much cylinder -- having -- that nano hole 53 -- the front face of a base -- almost -- perpendicular -- arranging -- each nano hole -- mutual -- parallel -- and it arranges at equal intervals mostly. That is, the 2nd dielectric part (hollow) of a pillar-shaped configuration has the structure (structure as a two-dimensional photograph nick crystal) regularly arranged in the shape of a honeycomb two-dimensional in the 1st dielectric part (alumina). Several nm ~ 100nm of numbers, and spacing 2R are several 10nm - about 100nm of numbers, and that of diameter 2r of an alumina nano hole are controllable by anodic oxidation conditions. Moreover, the thickness of the alumina nano hole layer 52 and the depth of a nano hole are controllable by anodic oxidation time amount etc. This is for 10nm - 500 micrometers. Pole diameter 2r of an alumina nano hole can be extended by etching. To this, a phosphoric acid solution etc. is available.

[0041] Moreover, a pore array can be regulation-ized by the two-step anode oxidation method and the approach of anodizing, after forming honeycomb-like irregularity (pore start point) in aluminum front face. (Masuda: Refer to "OPTRONICS" No.8 (1998) 211 pages)

The technique using a stamper as the technique of forming a pore start point, the technique of irradiating FIB, etc. are mentioned.

[0042] In order to control the field inboard of the zinc-oxide column of a hexagonal prism configuration of this invention, i.e., a-b-axis bearing, it is realizable by uniting the bearing and bearing of periodic structure etc. using making the form of patterning into the shape of a hexagon, or a single crystal substrate. Otherwise, when using a circle-like pattern (pore), a certain amount of bearing can be decided by what the configuration of a pattern is used as the ellipse-like pattern (pore) for. Configuration control of extent which is production conditions, such as a configuration of the below-mentioned pore start point, an array pattern, and anodic oxidation conditions, is possible for the pore configuration at the time of applying an anodic oxidation alumina.

[0043]

[Example] An example is raised to below and this invention is explained.

[0044] An example 1 and the example 1 of a comparison, and 2 this example are formed examples in which the zinc oxide of a hexagonal prism carried out the triangular lattice to growth of the zinc oxide by MBE by patterning using electron beam lithography.

[0045] first, the c-th page silicon-on-sapphire top which carried out cleaning washing -- the zinc-oxide film with a thickness of 200nm -- MBE -- epitaxial growth was carried out by law. In the MBE method, Zn metal and the source of RF (high frequency) oxygen radical are used, and it is after 650-degree C preheating, 1×10 to 4 Pa (1×10 -6 torr) Zn partial pressure, and O₂ in a vacuum. ZnO was grown up under conditions with flow rate 0.3 ml/min (0.3ccm), an RF power 300W, and a substrate temperature of 550 degrees C. [0046] Then, the mask pattern by the resist was formed by resist film formation, electron beam exposure, and development. A mask pattern is a configuration as shown in drawing 4 (a) which the hexagon arranged, and the hexagon of the diameter of about 200nm is arranged with the period of 0.3 micrometers in the shape of a triangular grid. Moreover, it was made for the periodic structure of a mask pattern to serve as the [1-2 1] direction of the zinc-oxide film. NH₄ OH and H₂ O₂ from -- sentiment dirty [of the zinc oxide] was carried out by the becoming etchant, and the organic solvent removed the resist further. [then,]

[0047] Moreover, the zinc-oxide film which produced the film as an example 1 of a comparison without performing patterning was prepared. Moreover, the mask pattern prepared not a hexagon but the circular thing as an example 2 of a comparison.

[0048] (Evaluation) It checked that the zinc-oxide column of a hexagonal prism was formed by the triangular lattice according to an exposure pattern of FE-SEM observation in the sample of this example 1. Zinc-oxide column size was a forward hexagon-like, although the angle of a hexagon was a little roundish by 160nm. On the other hand, the example 1 of a comparison was the flat film. Moreover, in the example 2 of a comparison, the cylinder-like zinc oxide arranged and was formed. From TEM observation, carrying out EPI growth on silicon on sapphire was checked.

[0049] By measurement of the photoluminescence which made helium-Cd laser the source of excitation (excitation wavelength of 325nm), luminescence with a wavelength of 385nm between bands and green luminescence near [accompanying an oxygen deficiency] the wavelength of 500-550nm were checked in the sample of this example and the example of a comparison.

[0050] It has become main [the sample of this example 1] compared with the sample of the example 1 of a comparison emitting [of an ultraviolet area] light an emission spectrum, and green luminescence was controlled. When a photograph nick band gap is formed of periodic structure, it is possible that green luminescence was controlled. Moreover, the sample of this example 1 had the large reinforcement of photoluminescence a little compared with the sample of the example 2 of a comparison. The effectiveness by the periodic array of the configuration of a hexagon can be considered.

[0051] An example 2 and example of comparison 3 this example are examples which carried out selective growth of the zinc oxide to patterning by electron beam lithography in the solution process. Drawing 5 is drawing showing the making process of the emitter of this example. Hereafter, it explains using drawing 5.

[0052] Pd film was produced in thickness of 100nm by RF sputter as substrate conductivity film 4 on the substrate 3 which consists of a process a silicon substrate. The film production conditions of the substrate conductivity film had the desirable conditions which are excellent in 111 orientation, for example, when they produced Pd film, the conditions of RF power 150W and 0.7Pa of argon gas pressure (5mtorr) were used for them. Here, although RF sputter was used, the film production approach of arbitration is applicable to a sputter, a CVD method, a vacuum evaporation process, etc. at film production. (Refer to drawing 5 (a))

[0053] It process b Continued and circular opening formed the resist mask 7 of the resist arranged in the shape of a triangular grid by the resist film, electron beam exposure, and development. The size of opening formed the pattern of the range of 50-400nm, the diameter of opening in 100-500nm with various spacing (period) of opening, and an array period. (Refer to drawing 5 (b))

[0054] The zinc-oxide column 1 was grown up using the equipment shown in process c drawing 10 under the conditions which irradiate ultraviolet rays with a high-pressure mercury lamp at 60 degrees C whenever [bath temperature] in the reaction solution 32 which consists a sample of 0.05MZnNO (s)3 and a 0.05M dimethylamine borane water solution. The processing time is 30min. Thereby, the zinc-oxide film carries out selective growth on the conductive film. (Refer to drawing 5 (c))

[0055] The resist mask was dissolved in the process d last with the organic solvent. (Refer to drawing 5 (d))

[0056] As an example 3 of a comparison, a resist mask was not formed on the conductive film, but that into which the zinc oxide was grown up was prepared.

[0057] (Evaluation) It checked that the zinc-oxide column of a hexagonal prism was formed by the triangular lattice in the sample of this example 2 as FE-SEM observation shows an example at drawing 9 (a) according to opening size in a circular mask pattern. Although, as for the form of a hexagonal prism, the thing of (c) was intermingled from drawing 3 (a), the form of the angle of a hexagon was comparatively acute. For example, when the resist mask of 300nm opening was used, it was about 200-250nm in size of a hexagonal prism, and height was about 500nm. From the X diffraction, c-axis orientation was checked for the zinc oxide.

[0058] Although the hexagonal prism-like zinc oxide was growing even if set example of comparison 3, as shown in drawing 9 (b), dispersion in the size was large, and the location was random. Moreover, at this time, by using the substrate electric conduction film which carried out 111 orientation, it excelled in the c-axis and hexagonal prism-like ZnO was able to be grown up.

[0059] Moreover, when the opening size of a suitable mask was used especially, it excelled in the homogeneity of the configuration of the path of a hexagonal prism, and size, and the inclination for many zinc oxides of the configuration near a forward hexagonal prism to grow was seen. In this example, as a diameter of opening, about 400nm was desirable and the path of the ZnO hexagonal prism in that case was about 300nm.

[0060] Measurement of the photoluminescence which made helium-Cd laser the source of excitation In both the samples of this example 2 and the example 3 of a comparison, luminescence with a wavelength of 385nm between bands and green luminescence near the wavelength of 500-550nm were checked. In 200nm of diameters of mask opening, and a sample with a period of 250nm, compared with the sample of the example 3 of a comparison, it has become main [an emission spectrum] emitting [of an ultraviolet area] light, and green luminescence was controlled. By forming a photograph nick band gap, it is possible that green luminescence was controlled.

[0061] When it excited by the 3rd higher harmonic of YAG, photoluminescence was measured using 200nm of diameters of mask opening, and a sample with a period of 250nm and the laser oscillation threshold was evaluated in liquid nitrogen temperature, the direction of this example 3 had the low laser oscillation threshold compared with the example 3 of a comparison. In this example 3, I think that the fall of a laser oscillation threshold was aimed at according to the effectiveness of a group-velocity fall as a photograph nick crystal.

[0062] An example 3 and 4 this example are the same as that of an example 2 except having used Pt (example 3) and Cu (example 4) for the substrate conductivity film.

[0063] Although the diameter of mask opening was excellent in the configuration homogeneity of a zinc-oxide column in about 400nm in the example 2, when about 200nm was used as a diameter of opening in this example using Pt as substrate electric conduction film, configuration homogeneity

was desirable, and it was desirable, when Cu was used as substrate electric conduction film and about 100nm was used as a diameter of opening. In each, the paths of a ZnO hexagonal prism were 150nm and about 60nm. That is, the zinc-oxide column which was excellent in configuration homogeneity in various sizes choosing a suitable thing in the substrate conductivity film was able to be grown up.

[0064] When it excited by the 3rd higher harmonic of YAG using 200nm of diameters of mask opening, and a sample with a period of 250nm in this example 3, photoluminescence was measured and the laser oscillation threshold was evaluated in liquid nitrogen temperature, the direction of this example 3 had the low threshold compared with the example 2.

[0065] When photoluminescence which furthermore made helium-Cd laser the source of excitation using 100nm of diameters of mask opening and a sample with a period of 150nm in this example 4 was measured, compared with the example 2, the reinforcement of photoluminescence was strong.

[0066] Example 5 this example is the same as that of an example 3 except having made the mask pattern elliptical instead of the circle configuration. The merits-and-demerits axial ratio of an ellipse was set to 3:4.

[0067] In this example, the inclination for the sense of a hexagonal prism to unite the direction which connects top-most vertices to a medial axis in the direction of a major axis of ellipse opening like drawing 9 (c) was seen. That is, the hexagonal prism arranged the sense and the zinc-oxide column had arranged. From the X diffraction, the c-axis orientation of a zinc oxide and the orientation within a field were checked. When the photoluminescence reinforcement of the sample of this example was evaluated, compared with the example 3, it was high a little.

[0068] It is the example which used the anodic oxidation alumina for array formation of an example 6 zinc-oxide column. Drawing 6 and drawing 7 are drawings showing the making process of the emitter of this example. Hereafter, it explains using drawing 6 and drawing 7.

[0069] 1 micrometer of aluminum film 8 was further produced by DC sputter after producing Pd film in thickness of 100nm as substrate conductivity film 4 with RF sputter on the substrate 3 which consists of process a quartz glass. The film production conditions of the substrate conductivity film had the desirable conditions which are excellent in 111 orientation, for example, the conditions of RF power 150W and 0.7Pa of argon gas pressure (5mtorr) were used. Here, although RF sputter and DC sputter were used, the film production approach of arbitration is applicable to a CVD method, a vacuum evaporation process, etc. at film production. (Refer to drawing 6 (a))

[0070] Irregularity is produced so that it may become the pore start point 9 of anodic oxidation on the front face of aluminum as Process b, next a last process of anodic oxidation. By this surface treatment, the pore array of an alumina can be made regular. This irregularity is desirable when being formed in the shape of a honeycomb produces the large nano hole which is an aspect ratio corresponding to the pore array of an anodic oxidation alumina. Using the technique performed as the formation approach of this pore start point (crevice) using SPMs including the technique of irradiating a focused ion beam (FIB) and AFM, the technique of creating a depression using press patterning indicated by JP,10-121292,A, the technique of making a depression by etching after resist pattern creation, etc. is mentioned.

[0071] since it is necessary to put a pressure neither on that the process for which the technique of using a focused ion beam exposure requires resist spreading, electron beam exposure, and the time and effort like resist removal is unnecessary also in these, and it is possible to form a pore start point in a desired location by direct writing for a short time, nor a workpiece, a mechanical strength can apply also to the workpiece which is not strong -- etc. -- it is desirable especially from a viewpoint.

[0072] It used by irradiating the focused ion beam of Ga in this example, and the dot-like start point was formed in the honeycomb array of 200nm spacing. It was here, and in the ion kind of focusing ion beam machining, 30kV and the diameter of an ion beam set 300pA(s) and irradiation time of each dot to 100nm, and the ion current set Ga and acceleration voltage to 10msec(s) for them. (Refer to drawing 6 (b))

[0073] It produces anodic oxidation alumina 5 by carrying out the anode oxidation method of Process c, next the above-mentioned aluminum film. 40 are a thermostat among drawing 11, for 41, as for the cathode of Pt plate, and 43, a sample and 42 are [an electrolyte and 44] reaction containers, and the power source to which 45 impresses an anodic oxidation electrical potential

difference, the ammeter with which 46 measures an anodic oxidation current, and 47 are sample electrode holders. Although omitted by a diagram, automatic control, the computer to measure are incorporated in the electrical potential difference and the current. A sample 41 and a cathode 42 are arranged in the electrolyte kept constant in temperature with the constant temperature bath, and anodic oxidation is performed by impressing an electrical potential difference between a sample and a cathode from a power source. As for the electrolyte used for anodic oxidation, oxalic acid, phosphoric acid, a sulfuric acid, a chromic-acid solution, etc. are mentioned.

[0074] Since it has correlation of a degree type (1) mostly with an anodic oxidation electrical potential difference, pore spacing, i.e., the structure period, of an alumina nano hole, it is desirable to set up an anodic oxidation electrical potential difference corresponding to a start point array (spacing).

[0075]

[Equation 1]

$$2R = 2.5 \times V_a \quad (\text{式 } 1)$$

$2R$ (nm) : 細孔周期

V_a (Volt) : 陽極酸化電圧

[0076] The thickness of an alumina nano hole is controllable by the thickness of the aluminum film, or the time amount of anodic oxidation. For example, it can also leave permuting all thickness of all by the alumina nano hole, and the desired aluminum film.

[0077] By processing (pore wide processing) which furthermore dips an alumina nano hole layer into an acid solution (for example, phosphoric acid solution), the diameter of a nano hole can be extended suitably. It can consider as the alumina nano hole which has a desired diameter of a nano hole by controlling acid concentration, the processing time, and temperature.

[0078] 80V were anodized in this example, using a 0.3M phosphoric-acid bath as the electrolytic solution of anodic oxidation. The diameter of a nano hole was extended to about 160nm by dipping as pore wide processing for 80 minutes into acid solution 5wt.% which does not get 25 degrees C. (Refer to drawing 7 (c))

[0079] The zinc-oxide column 1 was grown up from the bottom of pore by the same technique as the process d example 2. However, ZnNO_3 Concentration was set to 0.02M, whenever [bath temperature] was made as 70 degrees C, and reaction time was made into 2 hours. (Refer to drawing 7 (d))

(Evaluation) It checked that the zinc-oxide column of a hexagonal prism was formed [in the sample of this example 6] by the triangular lattice according to pore size into the pore of an anodic oxidation alumina of FE-SEM observation. Although, as for the form of a hexagonal prism, the thing of (c) was intermingled from drawing 3 (a), the form of the angle of a hexagon was comparatively acute.

[0080] Moreover, height has about 1 micrometer of zinc-oxide columns of this example 6, and they were able to carry out array formation of the high zinc-oxide column of an aspect ratio. Moreover, the array pattern of a large area was able to be formed by simple technique.

[0081] By measurement of the photoluminescence which made helium-Cd laser the source of excitation, luminescence with a wavelength of 385nm between bands and green luminescence near the wavelength of 500-550nm were checked in both samples.

[0082] It has become main [the sample of this example 6] compared with the sample of the example 3 of a comparison emitting [of an ultraviolet area] light an emission spectrum, and green luminescence was controlled. By forming a photograph nick band gap, it is possible that green luminescence was controlled.

[0083] 400 degrees C and heat treatment of 1 hour are performed for the sample of this example 6 in helium ambient atmosphere. After vapor-depositing Ag of 100 morenm thickness considerable amount, it installs in vacuum devices. LaB6 which cooled to liquid nitrogen temperature after exhaust air up to ten to 6 Pa, and countered from -- an electron is made to emit from the becoming electron gun, and when the electron beam accelerated by acceleration voltage 10-50keV was irradiated, laser oscillation was able to be carried out in the ultraviolet area near 390nm. It is 10 - 15 A/cm² as a laser oscillation threshold. It was extent.

[0084] On the other hand, when same evaluation was performed in the example 3 of a comparison, it is 20 - 40 A/cm² as an oscillation threshold. It was extent. Reduction of a threshold-current consistency was achieved by using the emitter of this example 6. Furthermore, laser oscillation wavelength width of face was narrow, and the laser oscillation mode number was reduced. In this example, I think that the fall of a laser oscillation threshold was aimed at according to the effectiveness of a group-velocity fall.

[0085] It is the sample produced in example 7 this example 2 thru/or the example 4 2% H₂ After reducing the amount of oxygen presentations in a zinc-oxide column and raising conductivity by performing heat treatment of 600 degrees C and 10min in the reducing atmosphere of 98%helium, electron emission ability was evaluated.

[0086] The sample was installed in vacuum devices and carrying out the seal of approval of the electrical potential difference to the anode plate which countered after exhaust air up to ten to 6 Pa estimated the amount of electron emission. Distance between an anode and a sample was set to 2mm, and the electrical potential difference was set to 5kV. Cu of an example 4 is used for a substrate, the electron emission ability of the sample which carried out array formation of the zinc-oxide column of the thinnest path is most excellent, and the amount of electron emission is 4microA/cm². It was extent. That is, it turned out that the electron emission component which the zinc-oxide column of nano size arranged is producible with the technique of this example.

[0087]

[Effect of the Invention] As explained above, there is the following effectiveness by this invention. 2 which according to the emitter and the structure of this invention was excellent in crystallinity on 1 base, and was able to be used as the efficient emitter by arranging the zinc-oxide column which has the path of nano size -- the effectiveness which enables application to optical elements including a light emitting device as a photograph nick crystal by arranging a zinc-oxide column periodically in submicron size still in this way was acquired.

[0088] Moreover, the effectiveness which has produced the structure which has arranged the column-like zinc oxide periodically was cheaply acquired on the base by the simple process by applying the process which applied 4 and the anodic oxidation alumina which can produce the above-mentioned structure of a large area cheaply by using zinc-oxide growth in 3 solutions according to the manufacture approach of this invention.

[0089] The emitter using the zinc-oxide column of this invention can be used for a fluorescent substance, a display, etc. Furthermore, the zinc oxide column of this invention is available in the large range as functional materials, structural materials, etc., such as an electron device and a micro device, and an optoelectric transducer, a photocatalyst component, an electron emission ingredient, etc. are mentioned especially as an example of a functional material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the conceptual diagram showing the emitter (structure) which has arranged the zinc-oxide column of this invention.

[Drawing 2] It is the conceptual diagram showing the zinc-oxide column of this invention.

[Drawing 3] It is the perspective view showing the zinc-oxide column of this invention.

[Drawing 4] It is the conceptual diagram showing the array of the zinc-oxide column in the emitter of this invention.

[Drawing 5] It is process drawing showing the making process of the emitter of the example 2 of this invention.

[Drawing 6] It is process drawing showing the making process of the emitter using the anodic oxidation alumina of the example 6 of this invention.

[Drawing 7] It is process drawing showing the making process of the emitter using the anodic oxidation alumina of the example 6 of this invention.

[Drawing 8] It is the schematic diagram showing the anodic oxidation alumina in this invention.

[Drawing 9] It is drawing showing an example of the structure of the zinc-oxide column of the example 2 of this invention, the example 3 of a comparison, and an example 5.

[Drawing 10] It is the schematic diagram showing the zinc-oxide growth equipment by the solution process of this invention.

[Drawing 11] It is the schematic diagram showing anodic oxidation equipment.

[Description of Notations]

- 1 Zinc-Oxide Column
- 2 Base
- 3 Substrate
- 4 Conductive Film
- 5 Anodic Oxidation Alumina
- 6 Pore
- 7 Resist Mask
- 8 Aluminum Film
- 9 Pore Start Point
- 10 Triangular Grid
- 11 16 The periodic direction
- 12 14 Core of a hexagonal prism (form)
- 13 Top-most Vertices
- 15 Field Core
- 30 Thermostat
- 31 Sample
- 32 Reaction Solution
- 33 Reaction Container
- 34 Ultraviolet Radiation
- 40 Thermostat
- 41 Sample
- 42 Cathode

43 Electrolyte
44 Reaction Container
45 Power Source
46 Ammeter
47 Sample Electrode Holder
51 Aluminum (Film)
52 Anodic Oxidation Alumina
53 Pore (Nano Hole)
54 Barrier Layer

[Translation done.]

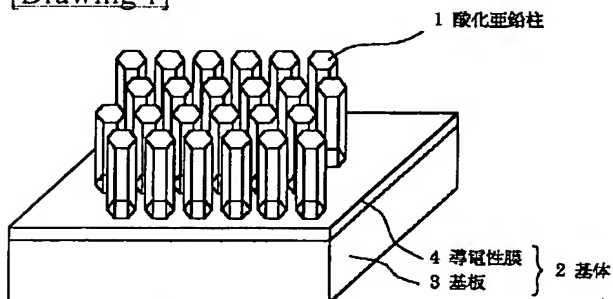
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

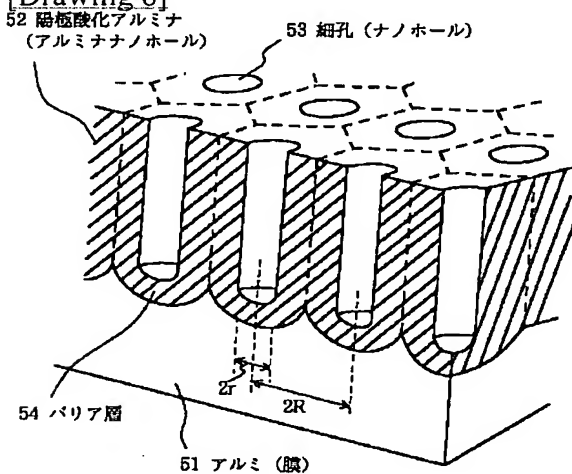
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

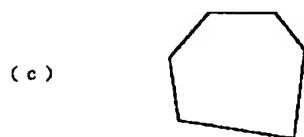
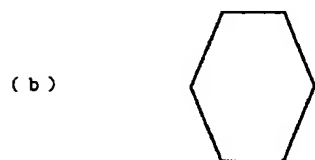
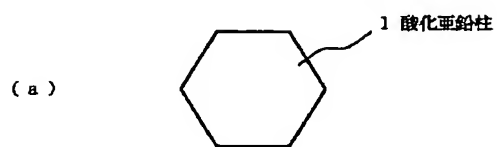
[Drawing 1]



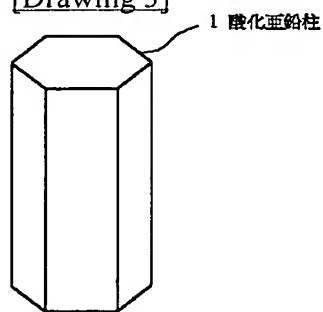
[Drawing 8]



[Drawing 2]



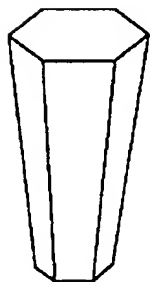
[Drawing 3]



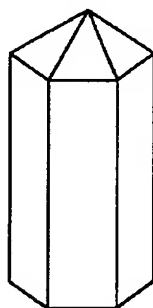
(a)



(b)

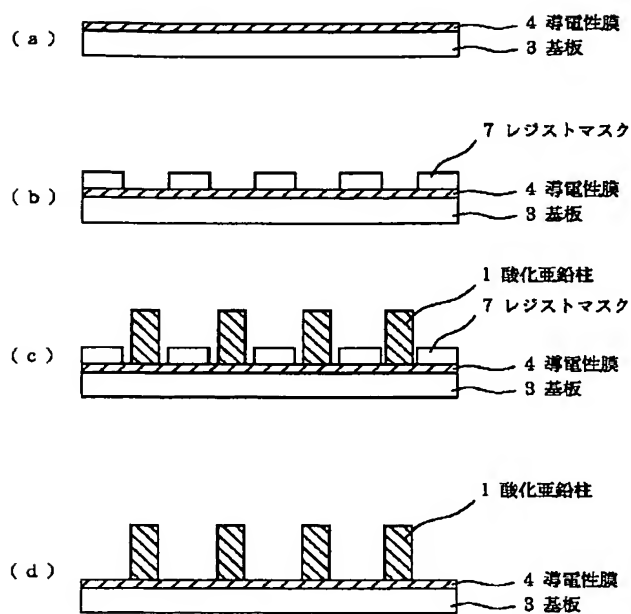


(c)

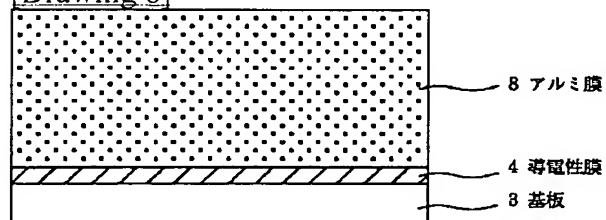


(d)

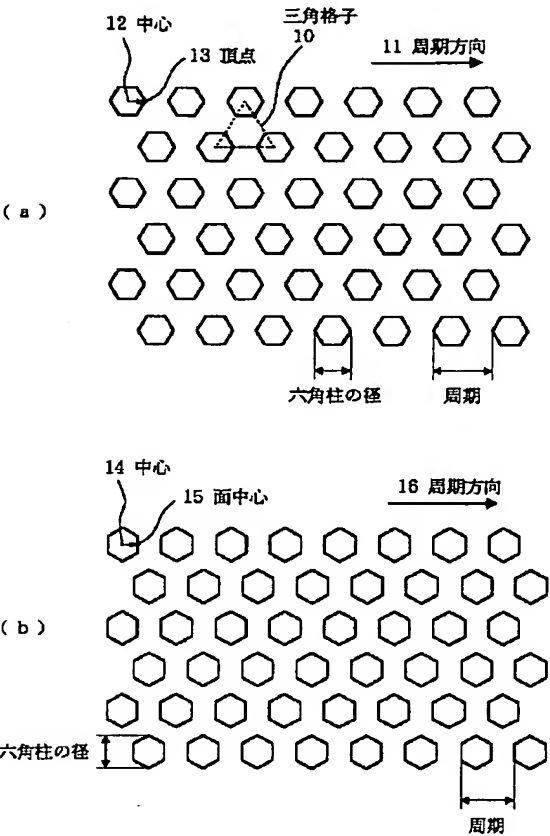
[Drawing 5]



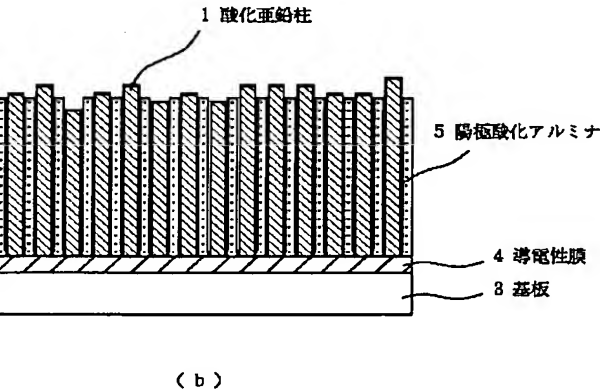
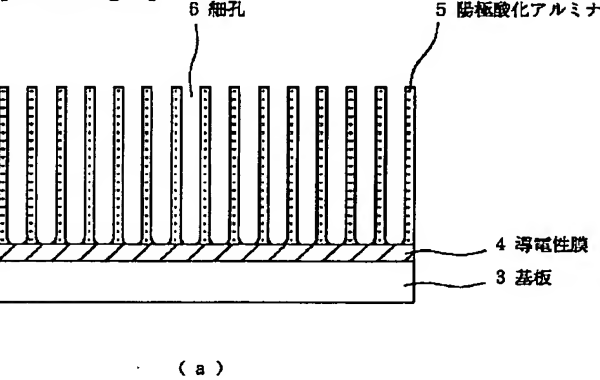
[Drawing 6]



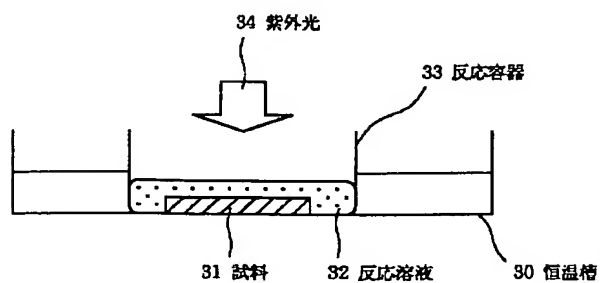
[Drawing 4]



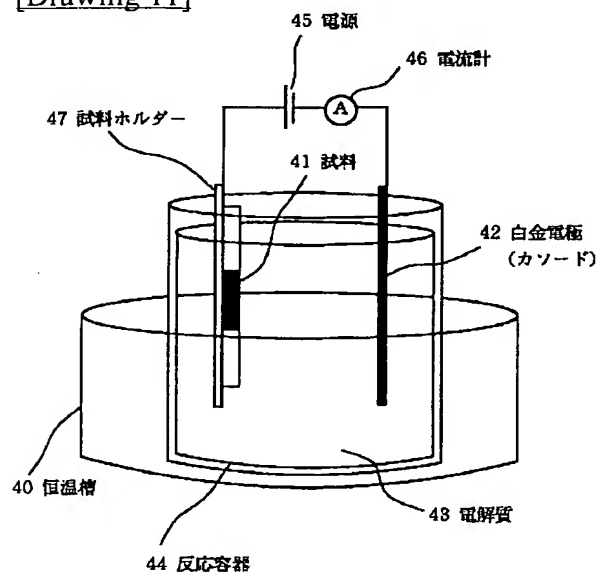
[Drawing 7]



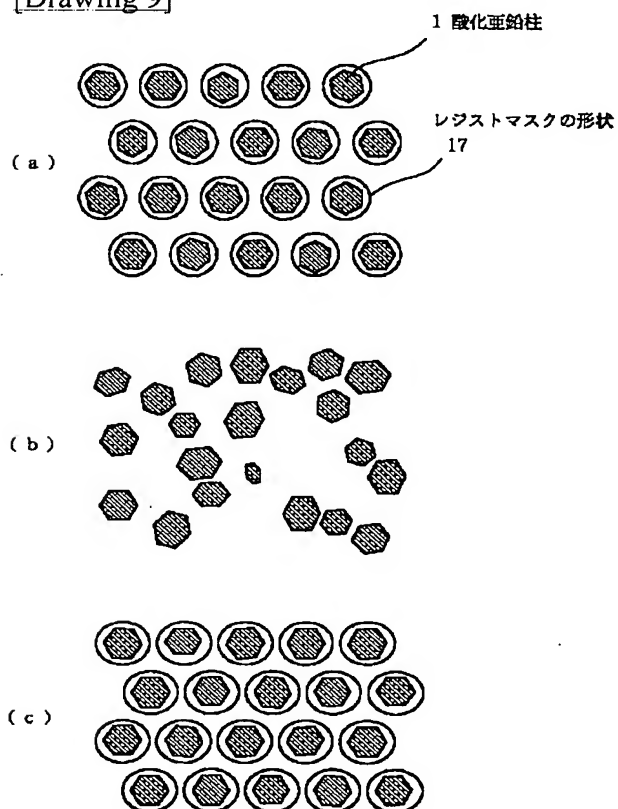
[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Drawing 9]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-84037

(P 2 0 0 2 - 8 4 0 3 7 A)

(43)公開日 平成14年3月22日(2002.3.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H01S 5/327		H01S 5/327	4H001
C09K 11/08		C09K 11/08	A 5F073
			G
11/54	CPB	11/54	CPB

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願2000-270302(P 2000-270302)

(22)出願日 平成12年9月6日(2000.9.6)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

Fターム(参考) 4H001 CA02 CF01 XA08 XA30

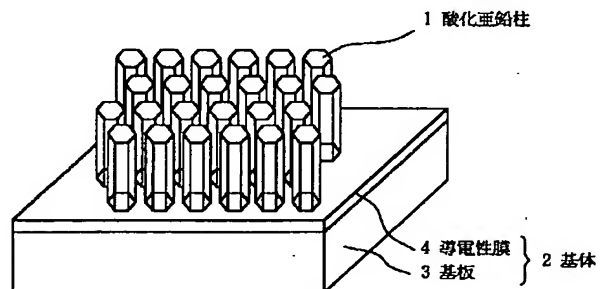
5F073 CA22 CB22 DA06 EA23

(54)【発明の名称】発光体、構造体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ナノメートルからサブミクロンサイズの周期的な構造を有することで、高度な発光能を有する酸化亜鉛からなる発光体を提供する。

【解決手段】 基体2と、酸化亜鉛を主成分とする複数の酸化亜鉛柱1とを有し、該酸化亜鉛柱1は実質的に六角柱形状であり、前記基体表面に対し実質的に垂直に配置されてなる発光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体と、酸化亜鉛を主成分とする複数の柱状部材とを有し、該柱状部材は、実質的に六角柱形状であり、且つ、前記基体表面に対し実質的に垂直に配置されてなることを特徴とする発光体。

【請求項2】 前記酸化亜鉛を主成分とする複数の柱状部材は、実質的に周期的に配置されてなることを特徴とする請求項1に記載の発光体。

【請求項3】 該周期的に配置された酸化亜鉛柱の配列周期が、発光波長より小さいことを特徴とする請求項2に記載の発光体。

【請求項4】 該酸化亜鉛柱は三角格子状に配列されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の発光体。

【請求項5】 該酸化亜鉛柱は実質的に正六角形状の断面を有し、該周期構造の配列方位が、六角柱形状の酸化亜鉛柱の柱中心から頂点方向への向きとほぼ等しいことを特徴とする請求項2乃至4のいずれかの項に記載の発光体。

【請求項6】 該周期構造の配列方位が、六角柱形状の酸化亜鉛柱の柱中心から側面の面中心への向きとほぼ等しいことを特徴とする請求項5に記載の発光体。

【請求項7】 該基体は、基板と該基板上の導電性膜からなることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかの項に記載の発光体。

【請求項8】 該導電性膜は、Pt、CuまたはPdを主成分とすることを特徴とする請求項7に記載の発光体。

【請求項9】 該導電性膜は、該基板に対して垂直に111方向に配向していることを特徴とする請求項8に記載の発光体。

【請求項10】 該酸化亜鉛柱は、該基体に対して垂直にc軸方向に配向していることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかの項に記載の発光体。

【請求項11】 該酸化亜鉛柱は陽極酸化アルミナの細孔内に配されることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかの項に記載の発光体。

【請求項12】 基体と、該基体上に周期的に直立して配された六角柱形状の酸化亜鉛柱を有してなることを特徴とする構造体。

【請求項13】 該基体は、基板と該基板上の導電性膜からなることを特徴とする請求項12に記載の構造体。

【請求項14】 基板上に導電性膜を製膜して基体とする工程と、該基体上に周期的に配列した円状もしくは楕円状の細孔のパターンを形成する工程と、該基体上の細孔に亜鉛イオンを含有する溶液中で酸化亜鉛柱を成長させる工程を有することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の発光体の製造方法。

【請求項15】 該細孔は楕円状であることを特徴とする請求項14に記載の発光体の製造方法。

【請求項16】 該円状もしくは楕円状の細孔のパターンを形成する工程は、基体上に設けたアルミニウムの表面に細孔形成開始点を形成する工程と、該アルミニウムを陽極酸化することで細孔を有する陽極酸化アルミナとする工程を有することを特徴とする請求項14または15に記載の発光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は発光体、構造体及びその製造方法に関し、詳しくはナノメーターからサブミクロンサイズの周期構造を有する構造体、特に酸化亜鉛からなる柱状物質が周期配列した発光体、発光素子、レーザー、さらには上記構造を具備する光学素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化亜鉛はワイドギャップ半導体、圧電特性などの特徴から、レーザーやLEDをはじめとする発光素子、蛍光体、導波路、透明電極、圧電素子、光電変換素子、感光材、有害物質の分解、抗菌、などの分野においてを研究が盛んに行われている。たとえば、特開平10-256673号公報において、酸化亜鉛の薄膜から紫外域のレーザー発振が可能であることが示された。

【0003】一方、半導体の大きさをナノメーターからサブミクロンのサイズまで小さくすることにより、電子の閉じ込めや、表面作用において、特異な電気的、光学的、化学的性質が期待できる。このような観点から酸化亜鉛により、ナノサイズの大きさを有し、さらには結晶性の優れた構造体を、実現をできれば、発光素子、光電変換機能をはじめとする電気的、光学的、化学的性質のさらなる向上が期待できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来、ナノサイズの大きさを有し結晶性に優れた酸化亜鉛材料を、簡便な手法で作成することは難しかった。一般にナノサイズの材料を作成する手法として、フォトリソグラフィをはじめ、電子線露光、X線回折露光などの微細パターン描画技術をはじめとする半導体加工技術による作成があげられる。しかし、これらの手法は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作成できる手法が望まれている。

【0005】また、ナノサイズの微粒子作成手法として、コロイド溶液の塗布と焼成による手法がある。この手法は、比較的簡易であるが、作成される酸化亜鉛の結晶性や微粒子形状などに対して、制御性や再現性に課題がある。

【0006】ナノメーターサイズの構造を有する酸化亜鉛を構造制御した例としては、上記の特開平10-256673号の公報が挙げられ、50nm程度のサイズの六角柱のナノクリスタル薄膜を用いたときにレーザー発

振閾値が低いことが報告された。

【0007】他には、柱状形状の酸化亜鉛を作製した例として、大気開放型CVDにより酸化亜鉛のウイスカーを基板上に成長させた報告があげられる(“Jpn. J. Appl. Phys.” Vol. 38 (1999) L586)。ただし、ウイスカーの径が数ミクロン径以上と比較的太い。

【0008】これらの方法は、基板がサファイア基板に限られること、高温の成長条件を用いること、構造の制御が不十分であることなどの理由から、十分な応用がなされるにはいたっていない。

【0009】上記を鑑み、本発明の目的は、導電性膜上にナノメーターからサブミクロンサイズで周期構造を有する酸化亜鉛からなる構造体を提供することであり、この構造体を発光体として発光素子をはじめとする光学素子などに応用することである。また、本発明は、上記の発光体を容易に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、本発明の以下の構成および製法により解決できる。すなわち、本発明は、基体と、酸化亜鉛を主成分とする複数の柱状部材とを有し、該柱状部材は実質的に六角柱形状であり、前記基体表面に対し実質的に垂直に配置されてなることを特徴とする発光体である。

【0011】該基体上に周期的に実質的に垂直に配置された六角柱形状の酸化亜鉛柱を有してなることが好ましい。該周期的に配置された酸化亜鉛柱の配列周期が、発光波長より小さいことが好ましい。該酸化亜鉛柱は三角格子状に配列されることが好ましい。該酸化亜鉛柱は正六角形状の断面を有し、該周期構造の配列方位が、六角柱形状の酸化亜鉛柱の柱中心から頂点方向への向きとほぼ等しいことが好ましい。該酸化亜鉛柱は正六角形状の断面を有し、該周期構造の配列方位が、六角柱形状の酸化亜鉛柱の柱中心から側面の面中心への向きとほぼ等しいことが好ましい。該基体は、基板と該基板上の導電性膜からなることが好ましい。

【0012】該導電性膜は、Pt、CuまたはPdを主成分とすることが好ましい。該導電性膜は、該基板に対して垂直に111方向に配向しているが好ましい。該酸化亜鉛柱は、該基体に対して垂直にc軸方向に配向していることが好ましい。該酸化亜鉛柱は陽極酸化アルミナの細孔内に配されることが好ましい。

【0013】また、本発明は、基体と、該基体上に周期的に直立して配された六角柱形状の酸化亜鉛柱を有してなることを特徴とする構造体である。該基体は、基板と該基板上の導電性膜からなることが好ましい。

【0014】さらに、本発明は、基板上に導電性膜を製膜して基体とする工程と、該基体上に周期的に配列した円状もしくは楕円状の細孔のパターンを形成する工程

と、該基体上の細孔に亜鉛イオンを含有する溶液中で酸化亜鉛柱を成長させる工程を有することを特徴とする上記の発光体の製造方法である。

【0015】該細孔は楕円状であることが好ましい。該円状もしくは楕円状の細孔のパターンを形成する工程は、基体上に設けたアルミニウムの表面に細孔形成開始点を形成する工程と、該アルミニウムを陽極酸化することで細孔を有する陽極酸化アルミナとする工程を有することが好ましい。

【0016】本発明により、ナノサイズの大きさを有し、結晶性に優れた酸化亜鉛材料、特にナノサイズの酸化亜鉛柱を作製できる。これにより高性能の発光体とすることができる。特に、数10～500nm程度の径の、すなわち極細の酸化亜鉛柱を導電性を有する基板上に直立して形成することができる。これにより酸化亜鉛柱と下地電極との電気接続が可能となる。これにより、サファイアを始めとする高価な単結晶基板を使う必要がない。

【0017】さらには、このように酸化亜鉛柱をサブミクロンのサイズで周期的に配することでフォトニック結晶として光学素子への応用を可能とする。特に、特開平10-256673号公報においても酸化亜鉛柱は六角柱であるが連続膜であり、本発明においては柱状の酸化亜鉛が互いに離れて、周期的に配列している点で異なる。

【0018】フォトニック結晶は、2種類以上の屈折率(誘電率)の異なる部位を周期的に配列することで、その光学的性質を制御したものである(J. D. Joannopoulos et al. “Photonic Crystals” Princeton University Press)。このような媒質は、半導体のバンド形成理論において電子波がブラッグ反射されてエネルギーEと波数kとの分散関係がバンドを形成するのに類推されるように、光においても波長程度の屈折率の周期性がフォトニックバンドを生み出す。さらに、その周期構造によっては、光が存在できない波長領域、すなわちフォトニックバンドギャップが形成される。このようなフォトニックバンドを制御するためには、その構造周期として光の波長程度から光の波長の数分の1のサイズを必要とする。

【0019】すなわち、本発明において、酸化亜鉛により光の波長以下のサイズの周期構造(フォトニック結晶)を作製し、酸化亜鉛の発光スペクトルや分散特性に対してその周期構造を適宜設計することで、発光素子をはじめとするさまざまな光学素子として応用することが期待できる。特に、フォトニックバンドの群速度が小さいモードや、欠陥構造に伴う局在モードを利用する事で、発光素子の高効率化、レーザー素子の発振の低閾値化、などが可能である。他にも蛍光体として用いる際には蛍光寿命の制御に用いることができる。すなわち、柱

状の酸化亜鉛を周期配列してフォトニック結晶として用いる事で、発光素子の高効率化、レーザー素子の発振の低閾値化、などが可能である。他にもフォトニック結晶は、導波路や偏光素子をはじめとする各種光学素子としての応用が期待できる。

【0020】特に、酸化亜鉛は紫外光のバンド端発光や、酸素欠損や格子間Zn欠陥に伴う緑色発光をする発光材料として使用しうが、発光波長に対応した周期構造（フォトニック結晶）を適用することで、所望の波長域において高性能の発光素子とすることができる。

【0021】本発明の酸化亜鉛柱を具備する構造体は、発光素子のほかにも、光電変換素子、光触媒、電界放出型電子放出素子をはじめ、各種電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で応用可能である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の基体上に酸化亜鉛柱を配置した構造体（発光体）について、図1から図3を用いて説明する。

【0023】＜構成＞図1は、本発明の構造体（発光体）の一例を示す概念図である。本発明の発光体は、図1のように、基体2上に直立して発光材料である酸化亜鉛柱1が周期的に配列してなる。本発明の酸化亜鉛柱1は、酸素と亜鉛を主成分とし、特に六角柱状の構造を有する。

【0024】図2は、本発明の酸化亜鉛柱を上方から見た形状の例を示す概念図である。六角柱を上方からみると、図2（a）のように正六角形のものを始め、図2（b）、（c）のような六角形や、図2（d）のような角の丸い六角形などが挙げられる。

【0025】図3は本発明の酸化亜鉛柱を示す斜視図である。図3（a）のように正六角柱のもの、図3（b）のように六角柱のもの、図3（c）のように六角柱の角が丸いもの、図3（d）に示すように先端が錘状の形状を有するものなどが挙げられる。

【0026】本発明の酸化亜鉛柱は、多結晶、単結晶、アモルファスなどの任意の結晶構造を有することができるが、発光能に優れる構造が好ましく、結晶性に優れるもの、特に単結晶が好ましい。後述の酸化亜鉛の製膜条件及び下地基板を適当に選択することで、基板に対してc軸を上向きに向け、配向に優れた酸化亜鉛を成長できる。特に、c軸を上向きにした六角柱状の酸化亜鉛を成長することができる。さらに言えば、酸化亜鉛柱の質、すなわち結晶性やc軸配向などの観点から、六角形柱状となるような条件で作製することが好ましい。このような観点から、本発明の酸化亜鉛からなる六角柱においては、六角柱の高さ方向にc軸方向とすることができること、さらには六角柱の単結晶となることが好ましい。

【0027】また、このような六角形状の酸化亜鉛柱、基体に対して方向性を有して配する酸化亜鉛柱から構成

されることが好ましく、たとえば基体に対して実質的に垂直に形成できる。

【0028】酸化亜鉛柱の形状、サイズは作成条件に依存するが、太さは数nm～数μmであり、長さは数10nm～数10μm、アスペクト比は1から200程度の範囲である。

【0029】本発明における酸化亜鉛の組成は、酸素と亜鉛を主成分とすれば特に限定されない。また、B, Al, Ga, In, N, P, Asなどをドーピングすることでキャリア極性、キャリア密度などを制御することができる。さらに、酸素欠損や希土類をはじめとする不純物の導入により発光準位を制御することもできる。

【0030】基体2としては、サファイア基板、Si基板、GaN基板、ZnO基板などの任意の単結晶基板や石英ガラスをはじめとするガラス基板、さらにはこれらの基板の上に任意の薄膜を形成したものを用いることができる。このような基板3上に直接、酸化亜鉛柱1を配しても良いが、下地に導電性膜4を配することが、導電性膜を電極とし電気的な接続を可能とし、ガラス基板など安価な基板を用いることができるので好ましい。

【0031】また、上述の酸化亜鉛柱を基体上に2次元配列して構成することでフォトニック結晶とすることができる。フォトニック結晶は、先に説明したように、2種類以上の屈折率（誘電率）の異なる部位を周期的に配列させた構造から構成される。このようなフォトニックバンドを制御するためには、その構造周期として光の波長程度から光の波長の数分の1のサイズを必要とする。

【0032】本発明の発光体、すなわち酸化亜鉛を周期的に配したフォトニック結晶においては、その紫外域から可視域の発光を制御するためには100～400nm程度の周期構造を必要とする。本発明においては、周期構造により生じたフォトニックバンド構造により発光波長における状態密度の減少や分散関係の異方性などで効果が現れるが、フォトニックバンドギャップが開いていることがより好ましい。2次元フォトニック結晶の周期構造としては、正方配列や三角格子配列などがあげられるが、フォトニックバンドギャップが開くという観点から、図4に示すように、6方向対称でハニカム状に規則的に配列した三角格子配列の構造が好ましい。このような三角格子配列に、六角柱の酸化亜鉛柱を適用すると、配列の方位と六角柱の面内方位を制御することで、その対称性が一致することからより好ましい。たとえば、図4（a）のように三角格子10の周期方向11を六角柱（形）の中心12と頂点13を結ぶ方向が一致する配列や、図4（b）のように六角柱（形）の中心14と側面（辺）の面中心15の方向と一致させることで、フォトニックバンド構造の異方性の増強や、結晶場と輻射場の方位が合うことに伴う電子-光相互作用を増強を可能とする。これにより、たとえば発光素子として用いる場合には、発光効率向上や、発光異方性の増強が可能であ

る。

【0033】<作製方法>次に、本発明の酸化亜鉛からなる発光体（構造体）の製造方法について説明する。本発明の酸化亜鉛柱の作製方法としては、MBE法、レーザー蒸着法、CVD法、溶液中成長法、スパッタ法、真空蒸着法などがあげられるが、簡易で低コストであり良質の酸化亜鉛柱を成長可能な溶液中成長プロセスが好ましい。

【0034】すなわち、本発明の酸化亜鉛柱の作製方法としては、亜鉛イオンを有する溶液からの析出を用いることが好ましい。溶液中での酸化亜鉛成長を用いることで安価に大面積の上記構造体を作製することができる。たとえば図10に示すような反応装置を用い、硝酸亜鉛とDMAB（ジメチルアミンボラン）の水溶液からなる反応溶液32中に、試料31を浸すことで、酸化亜鉛膜を形成することが可能である。濃度、温度など適当な条件を選ぶこと、適当な基体を用いることで上述のような酸化亜鉛柱を成長させることができる。この際、紫外光34の照射を行うこともできる。

【0035】また、基板表面に、触媒としてPd、Pt、Cu、Ag、Au、Rh、Irなどの貴金属元素やNi、Fe、Coなどの鉄族元素を付与することで、触媒付与部を選択的に酸化亜鉛を成長させることができる。触媒の付与方法としては、上記触媒イオンを含有する溶液に浸すことや、触媒となる元素からなる膜を製膜することなどがあげられる。ただし、酸化亜鉛柱の方向を基板に直立させるために、導電性膜として触媒となりうる材料の連続膜を製膜した基体を用いることが好ましい。たとえば、Pt、Pd、Cuなどの貴金属の連続膜を製膜することがあげられる。このように平坦な貴金属を主成分とした膜を有した基体を用いることで、酸化亜鉛柱を基板に略垂直に直立したものとすることができるので好ましい。さらに、この貴金属基板がたとえば111方位などに配向していることが、酸化亜鉛柱の形状ばらつきや密度ばらつきを少なくする点やから好ましい。

【0036】この貴金属膜は、酸化亜鉛柱を成長後、酸化亜鉛柱に電流を供給する（電位を印加する）電極として用いることができる。これにより、図1のように、基体2と、基体に対して方向性を有して配する酸化亜鉛柱1から構成されることを特徴とする構造体とすることができる。

【0037】本発明の、酸化亜鉛柱を周期的に配列する手法として、まず電子線露光とエッチングの技術を適用したパターンニング手法を用いることが挙げられる。これには、あらかじめ基体上に所望のパターンを作製した後、酸化亜鉛柱を成長することが挙げられる。たとえば周期的な細孔をパターンニングした後に上述の液中成長を行うことで、それぞれの細孔から酸化亜鉛柱を成長させることができる。

【0038】しかしこのような手法は、パターンニング形

成において歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があるため、以下のように自然に形成される規則的なナノ構造を用いる事が好ましい。たとえば、陽極酸化アルミナ皮膜などが挙げられる。陽極酸化アルミナは、陽極酸化という簡易な手法で大面積にわたるアスペクトの高い2次元周期構造すなわち、2Dフォトニック結晶を作製できるため最も好ましい。また、その周期サイズは作製条件により数10から500nmの範囲で制御できるため、可視から紫外域においてフォトニック結晶の作製に有用である。

【0039】また、また陽極酸化アルミナを適用した製法を適用することで、簡易な製法で安価にナノメータサイズで柱状の酸化亜鉛を作製できる。

【0040】以下に陽極酸化アルミナナノホールについて説明する。陽極酸化アルミナナノホールはAl膜やアルミ箔、アルミ板などがある特定の酸性溶液中で陽極酸化することにより作製される（たとえばR. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson "NATURE" Vol. 337, P147 (1989) 等参照）。図8に陽極酸化アルミナナノホールの概略図を示す。この陽極酸化アルミナ層52は、Alと酸素を主成分とし、多数の円柱状のナノホール（細孔）53を有し、そのナノホール53は、基体の表面にほぼ垂直に配置し、それぞれのナノホールは互いに平行かつほぼ等間隔に配置している。すなわち、第1の誘電部位（アルミナ）の中に、柱状形状の第2の誘電部位（中空）が、ハニカム状に規則的に2次元に配列した構造（2次元フォトニック結晶としての構造）を有する。アルミナナノホールの直径2rは数nm～数100nm、間隔2Rは数10nm～数100nm程度であり、陽極酸化条件により制御可能である。また、アルミナナノホール層52の厚さ、ナノホールの深さは、陽極酸化時間などで制御することができる。これはたとえば10nm～500μmの間である。アルミナナノホールの細孔径2rはエッチングにより広げることが可能である。これにはりん酸溶液などが利用可能である。

【0041】また、2段陽極酸化法や、Al表面にハニカム状の凹凸（細孔開始点）を形成してから陽極酸化する方法により、細孔配列を規則化する事ができる。（益田：“OPTRONICS” No. 8 (1998) 211頁参照）

細孔開始点を形成する手法としては、スタンパーを用いる手法や、FIBを照射する手法などが挙げられる。

【0042】本発明の、六角柱形状の酸化亜鉛柱の面内方向、すなわち、a-b軸方位を制御するためには、パターンニングの形を六角形状にすることや単結晶基板を用い、その方位と周期構造の方位をあわせておくことなどで実現できる。他にも、円状のパターン（細孔）を用いる場合には、パターンの形状を楕円状のパターン（細孔）としておくことで、ある程度の方位を決めることが

できる。陽極酸化アルミナを適用する際の、その細孔形状は、後述の細孔開始点の形状、配列パターン、陽極酸化条件などの作製条件である程度の形状制御が可能である。

【0043】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明を説明する。

【0044】実施例1および比較例1, 2

本実施例はMBEによる酸化亜鉛の成長と、電子線露光を用いたパターンニングにより六角柱の酸化亜鉛が三角格子配列して形成した例である。

【0045】まず、脱脂洗浄したc面サファイア基板上に、厚さ200nmの酸化亜鉛膜をMBE法でエピタキシャル成長させた。MBE法においてはZn金属とRF（高周波）酸素ラジカル源を用い、真空中で650℃の予備加熱後、Zn分圧 1×10^{-4} Pa (1×10^{-6} torr)、O₂ 流量0.3ml/min (0.3ccm)、RFパワー300W、基板温度550℃の条件下でZnOの成長を行った。

【0046】引き続き、レジスト膜形成、電子ビーム露光、現像により、レジストによるマスクパターンを形成した。マスクパターンは六角形が配列した図4(a)に示すような形状であり、約200nm径の六角形が三角格子状に0.3μmの周期で配列してある。また、マスクパターンの周期構造が酸化亜鉛膜の[1-2 1]方向となるようにした。引き続き、NH₄OHとH₂O₂からなるエッチャントで酸化亜鉛をウェットエッチし、さらにレジストを有機溶剤で除去した。

【0047】また、比較例1として、パターンニングを行わないで製膜した酸化亜鉛膜を用意した。また、比較例2として、マスクパターンが六角形でなく円形のものを

用意した。

【0048】（評価）本実施例1の試料をFE-SEM観察により露光パタンに準じて六角柱の酸化亜鉛柱が三角格子配列で形成されていることを確認した。酸化亜鉛柱サイズは160nmで六角形の角はやや丸みを帯びているが、正六角形状であった。一方で比較例1は平坦な膜であった。また、比較例2では円柱状の酸化亜鉛が配列して形成されていた。TEM観察より、サファイア基板上にエピ成長していることが確認された。

【0049】He-Cdレーザーを励起源（励起波長325nm）としたフォトルミネッセンスの測定により、本実施例及び比較例のサンプルにおいて、波長385nmのバンド間発光と、酸素欠損に伴う波長500~550nm付近の緑色発光を確認した。

【0050】本実施例1の試料は、比較例1の試料に比べて発光スペクトルは紫外域の発光が主となっており、緑色発光が抑制されていた。周期的な構造によりフォニックバンドギャップが形成されることにより、緑色発光が抑制されたと考えることができる。また、本実施例1の試料は、比較例2の試料に比べてフォトルミネッセ

ンスの強度が若干大きかった。六角形の形状の周期配列による効果と考えることができる。

【0051】実施例2および比較例3

本実施例は、電子線露光によるパターンニングと、溶液プロセスで酸化亜鉛を選択成長させた例である。図5は本実施例の発光体の作製工程を示す図である。以下、図5を用いて説明する。

【0052】工程a）シリコン基板からなる基板3上に下地導電性膜4としてRFスパッタによりPd膜を100nmの厚さに製膜した。下地導電性膜の製膜条件は、111配向の優れる条件が好ましく、たとえばPd膜を製膜する際には、RFパワー150W、アルゴンガス圧0.7Pa (5mtorr)の条件を用いた。ここでは、RFスパッタを用いたが製膜にはスパッタ法、CVD法、真空蒸発法などに任意の製膜方法が適用可能である。（図5(a)参照）

【0053】工程b）引き続き、レジスト膜、電子ビーム露光、現像により、円形開口が三角格子状に配列したレジストのレジストマスク7を形成した。開口のサイズは50~400nmの範囲、開口の間隔（周期）は100~500nmの範囲でさまざまな開口径及び配列周期のパターンを形成した。（図5(b)参照）

【0054】工程c）図10に示す装置を用い、試料を0.05M Zn(NO₃)₂・6H₂O、0.05M ジメチルアミンボラン水溶液からなる反応溶液32中で浴温度60℃で、高圧水銀ランプで紫外線を照射する条件下で、酸化亜鉛柱1を成長させた。処理時間は30minである。これにより、酸化亜鉛膜が導電性膜上に選択成長する。（図5(c)参照）

【0055】工程d）最後に、レジストマスクを有機溶媒で溶解した。（図5(d)参照）

【0056】比較例3として、導電性膜上にレジストマスクを形成せず、酸化亜鉛を成長させたものを用意した。

【0057】（評価）本実施例2の試料をFE-SEM観察により、円形のマスクパタンの中に開口サイズに応じて、図9(a)に一例を示すように、六角柱の酸化亜鉛柱が三角格子配列で形成されていることを確認した。六角柱の形は、図3(a)から(c)のものが混在していたが、六角形の角の形は比較的先鋭であった。たとえば、300nm開口のレジストマスクを用いた場合には、六角柱のサイズ200~250nm程度であり、高さは500nm程度であった。X線回折より、酸化亜鉛がc軸配向が確認された。

【0058】比較例3においても、六角柱状の酸化亜鉛が成長していたが、図9(b)に示すようにそのサイズのばらつきが大きく、位置はランダムであった。また、この際、111配向した下地導電膜を用いることで、c軸に優れ六角柱状のZnOを成長することができた。

【0059】また、特に、適当なマスクの開口サイズを

用いた際に、六角柱の径の形状、サイズの均一性に優れ、正六角柱に近い形状の酸化亜鉛が多く成長する傾向が見られた。本実施例においては、開口径として400nm程度が望ましく、その際のZnO六角柱の径は、300nm程度であった。

【0060】He-Cdレーザーを励起源としたフォトルミネッセンスの測定により、本実施例2及び比較例3の両サンプルにおいて、波長385nmのバンド間発光と波長500～550nm付近の緑色発光を確認した。マスク開口径200nm、周期250nmの試料においては、比較例3の試料に比べて発光スペクトルは紫外域の発光が主となっており、緑色発光が抑制されていた。フォトリソバンドギャップが形成されることにより、緑色発光が抑制されたと考えられることができる。

【0061】マスク開口径200nm、周期250nmの試料を用い、YAG第3高調波で励起しフォトルミネッセンスの測定を行い、液体窒素温度において、レーザー発振閾値を評価したところ、本実施例3の方が、比較例3に比べてレーザー発振閾値が低かった。本実施例3においては、フォトリソ結晶としての群速度低下の効果によりレーザー発振閾値の低下がはかられたものと考えられる。

【0062】実施例3、4

本実施例は、下地導電性膜にPt（実施例3）、及びCu（実施例4）を用いた以外は、実施例2と同様である。

【0063】実施例2においてはマスク開口径が400nm程度において、酸化亜鉛柱の形状均一性が優れたが、下地導電膜としてPtを用いた本実施例においては開口径として200nm程度を用いた際に形状均一性が望ましく、下地導電膜としてCuを用いた際には開口径として100nm程度を用いた場合に好ましかった。それぞれにおいて、ZnO六角柱の径は150nm、60nm程度であった。すなわち、下地導電性膜を適切なものを選ぶことで、さまざまなサイズにおいて形状均一性に優れた酸化亜鉛柱を成長させることができた。

【0064】本実施例3においてマスク開口径200nm、周期250nmの試料を用い、YAG第3高調波で励起しフォトルミネッセンスの測定を行い、液体窒素温度において、レーザー発振閾値を評価したところ、本実施例3の方が、実施例2に比べて閾値が低かった。

【0065】さらに本実施例4においてマスク開口径100nm、周期150nmの試料を用い、He-Cdレーザーを励起源としたフォトルミネッセンスの測定をおこなったところ実施例2に比べて、フォトルミネッセンスの強度が強かった。

【0066】実施例5

本実施例は、マスクパターンを円形状のかわりに楕円形状とした以外は実施例3と同様である。楕円の長短軸比は3:4とした。

【0067】本実施例においては、図9(c)のように、六角柱の向きが、中心軸と頂点を結ぶ方向を楕円開口の長軸方向にあわせる傾向が見られた。すなわち、酸化亜鉛柱が六角柱が向きをそろえて配列していた。X線回折より、酸化亜鉛のc軸配向、面内配向が確認された。本実施例の試料のフォトルミネッセンス強度を評価したところ、実施例3に比べて若干高かった。

【0068】実施例6

酸化亜鉛柱の配列形成のために、陽極酸化アルミナを用いた例である。図6および図7は本実施例の発光体の作製工程を示す図である。以下、図6および図7を用いて説明する。

【0069】工程a) 石英ガラスからなる基板3上に下地導電性膜4としてRFスパッタによりPd膜を100nmの厚さに製膜後、さらにDCスパッタによりアルミ膜8を1μm製膜した。下地導電性膜の製膜条件は、111配向の優れる条件が好ましく、たとえば、RFパワー150W、アルゴンガス圧0.7Pa(5mtorr)の条件を用いた。ここでは、RFスパッタ及びDCスパッタを用いたが製膜には、CVD法、真空蒸発法などに任意の製膜方法が適用可能である。(図6(a)参照)

【0070】工程b) 次に、陽極酸化の前工程として、アルミの表面に陽極酸化の細孔開始点9となるよう凹凸を作製しておく。この表面加工により、アルミナの細孔配列を規則的なものとする事ができる。この凹凸は、陽極酸化アルミナの細孔配列に対応して、ハニカム状に形成されていることがアスペクト比の大きいナノホールを作製するうえで好ましい。この細孔開始点(凹部)の形成方法としては、集束イオンビーム(FIB)を照射する手法、AFMを始めとするSPMを用いて行う手法、特開平10-121292号公報で開示されたプレスパターンニングを用いて凹みを作成する手法、レジストパターン作成後エッチングにより凹みを作る手法などを用いることが挙げられる。

【0071】これらの中でも、集束イオンビーム照射を用いる手法は、レジスト塗布、電子ビーム露光、レジスト除去といったような手間のかかる工程は不必要であり、直接描画で所望の位置に短時間で細孔開始点を形成することが可能であることや、被加工物に圧力をかける必要がないので、機械的強度が強い被加工物に対しても適用可能であるなどの観点から特に好ましい。

【0072】本実施例においてはGaの集束イオンビームを照射することで用い、200nm間隔のハニカム配列にドット状の開始点を形成した。ここで集束イオンビーム加工のイオン種はGa、加速電圧は30kV、イオンビーム径は100nm、イオン電流は300pA、各ドットの照射時間は10msecとした。(図6(b)参照)

50 【0073】工程c) 次に、上記アルミ膜を陽極酸化法

することにより陽極酸化アルミナ 5 作製する。図 11 中、40 は恒温槽であり、41 は試料、42 は Pt 板のカソード、43 は電解質、44 は反応容器であり、45 は陽極酸化電圧を印加する電源、46 は陽極酸化電流を測定する電流計、47 は試料ホルダーである。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータなどが組み込まれている。試料 41 およびカソード 42 は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解質中に配置され、電源より試料、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。陽極酸化に用いる電解質は、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられる。

【0074】アルミナナノホールの細孔間隔すなわち構造周期は、陽極酸化電圧とほぼ次式 (1) の相関を有するため、開始点配列 (間隔) に対応して陽極酸化電圧を設定する事が望ましい。

【0075】

【数 1】

$$2R = 2.5 \times Va \quad (\text{式 1})$$

$2R$ (nm) : 細孔周期

Va (Volt) : 陽極酸化電圧

【0076】アルミナナノホールの厚さは、アルミ膜の膜厚や陽極酸化の時間によって制御する事ができる。たとえば全膜厚をすべてアルミナナノホールに置換する事や、所望のアルミ膜を残す事もできる。

【0077】さらにアルミナナノホール層を酸溶液 (たとえばりん酸溶液) 中に浸す処理 (ポアワイド処理) により、適宜ナノホール径を広げることができる。酸濃度、処理時間、温度を制御することにより所望のナノホール径を有するアルミナナノホールとすることができる。

【0078】本実施例においては、陽極酸化の電解液として 0.3 M りん酸浴を用い、80 V の陽極酸化を行った。ポアワイド処理として、25℃ のりん酸溶液 5 wt. % 中に 80 分浸すことでナノホール径を約 160 nm に広げた。(図 7 (c) 参照)

【0079】工程 d) 実施例 2 と同様な手法で細孔の底から酸化亜鉛柱 1 を成長させた。ただし、 $Zn(NO_3)_2$ の濃度を 0.02 M とし、浴温度は 70℃、反応時間は 2 時間とした。(図 7 (d) 参照)

(評価) 本実施例 6 の試料を FE-SEM 観察により陽極酸化アルミナの細孔の中に細孔サイズに準じて六角柱の酸化亜鉛柱が三角格子配列で形成されていることを確認した。六角柱の形は、図 3 (a) から (c) のものが混在していたが、六角形の角の形は比較的先鋭であった。

【0080】また、本実施例 6 の酸化亜鉛柱は高さが 1 μ m 程度有しており、アスペクト比の高い酸化亜鉛柱を

配列形成することができた。また、簡易な手法で、大面積の配列パターンを形成することができた。

【0081】He-Cd レーザーを励起源としたフォトルミネッセンスの測定により、両サンプルにおいて、波長 385 nm のバンド間発光と波長 500~550 nm 付近の緑色発光を確認した。

【0082】本実施例 6 の試料は、比較例 3 の試料に比べて発光スペクトルは紫外域の発光が主となっており、緑色発光が抑制されていた。フォトリソニックバンドギャップが形成されることにより、緑色発光が抑制されたと考えることができる。

【0083】本実施例 6 の試料を、He 雰囲気中で 400℃、1 時間の熱処理を行い、さらに 100 nm 厚さ相当量の Ag を蒸着した後、真空装置内に設置し、 10^{-6} Pa まで排気後、液体窒素温度まで冷却し、対向した LaB₆ からなる電子銃より電子を放出させ、加速電圧 10~50 keV に加速された電子ビームを照射すると、390 nm 付近の紫外域においてレーザー発振させることができた。レーザー発振閾値として 10~15 A/cm² 程度であった。

【0084】一方、比較例 3 において同様な評価を行ったところ、発振閾値として 20~40 A/cm² 程度であった。本実施例 6 の発光体を用いる事で、閾値電流密度の低減が図られた。さらに、レーザー発振波長幅が狭く、レーザー発振モード数が低減されていた。本実施例においては、群速度低下の効果によりレーザー発振閾値の低下がはかられたものと考えられる。

【0085】実施例 7

本実施例 2 乃至実施例 4 で作製した試料を、2% H₂ と 98% He の還元雰囲気中で 600℃、10 min の熱処理を行うことで、酸化亜鉛柱における酸素組成量を減じ、導電率を高めた後、電子放出能を評価した。

【0086】試料を真空装置内に設置し、 10^{-6} Pa まで排気後、対向したアノード板に電圧を印可することで電子放出量を評価した。アノードと試料間の距離は 2 mm、電圧は 5 kV とした。実施例 4 の Cu を下地に用い、もっとも細い径の酸化亜鉛柱を配列形成した試料の電子放出能がもっとも優れ、電子放出量は 4 μ A/cm² 程度であった。すなわち、本実施例の手法により、ナノサイズの酸化亜鉛柱が配列した電子放出素子を作製することがわかった。

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、以下の効果がある。本発明の発光体および構造体によれば、

1) 基体上に、結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化亜鉛柱を配置することで、高効率の発光体とすることができた、

2) さらには、このように酸化亜鉛柱をサブミクロンのサイズで周期的に配置することでフォトリソニック結晶とし

て発光素子を始めとする光学素子への応用を可能とする、効果がえられた。

【0088】また、本発明の製造方法によれば、
3) 溶液中での酸化亜鉛成長を用いることで安価に大面積の上記構造体を作製することができる、
4) また陽極酸化アルミナを適用した製法を適用することで、簡易な製法で安価に基体上に周期的に柱状の酸化亜鉛を配置した構造体を作製できた、
効果がえられた。

【0089】本発明の酸化亜鉛柱を用いた発光体は、蛍光体、表示装置などに用いることができる。さらには、本発明の酸化亜鉛柱は、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や構造材料などとして、広い範囲で利用可能であり、特に機能材料の例としては光電変換素子、光触媒素子、電子放出材料などが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化亜鉛柱を配置した発光体（構造体）を示す概念図である。

【図2】本発明の酸化亜鉛柱を示す概念図である。

【図3】本発明の酸化亜鉛柱を示す斜視図である。

【図4】本発明の発光体における酸化亜鉛柱の配列を示す概念図である。

【図5】本発明の実施例2の発光体の作製工程を示す工程図である。

【図6】本発明の実施例6の陽極酸化アルミナを用いた発光体の作製工程を示す工程図である。

【図7】本発明の実施例6の陽極酸化アルミナを用いた発光体の作製工程を示す工程図である。

【図8】本発明における陽極酸化アルミナを示す概略図である。

【図9】本発明の実施例2、比較例3、実施例5の酸化亜鉛柱の構造の一例を示す図である。

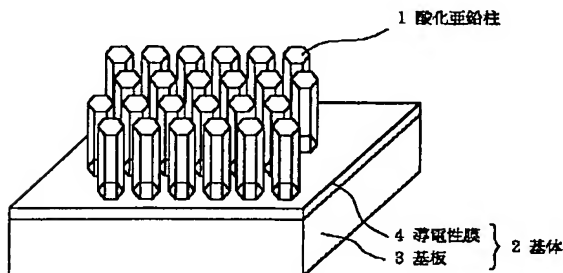
【図10】本発明の溶液プロセスによる酸化亜鉛成長装置を示す概略図である。

【図11】陽極酸化装置を示す概略図である。

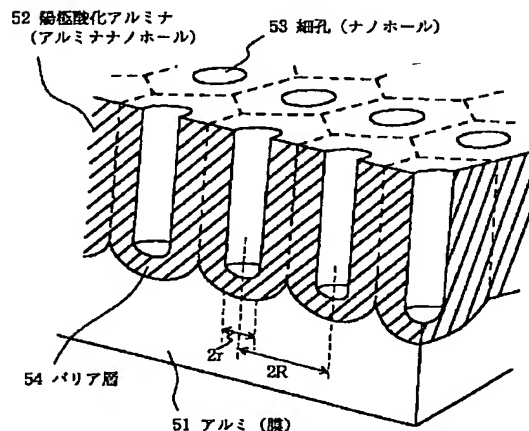
【符号の説明】

- 1 酸化亜鉛柱
- 2 基体
- 3 基板
- 4 導電性膜
- 5 陽極酸化アルミナ
- 6 細孔
- 7 レジストマスク
- 8 アルミ膜
- 9 細孔開始点
- 10 三角格子
- 11, 16 周期方向
- 12, 14 六角柱（形）の中心
- 13 頂点
- 15 面中心
- 30 恒温槽
- 31 試料
- 32 反応溶液
- 33 反応容器
- 34 紫外光
- 40 恒温槽
- 41 試料
- 42 カソード
- 43 電解質
- 44 反応容器
- 45 電源
- 46 電流計
- 47 試料ホルダー
- 50 51 アルミ（膜）
- 52 陽極酸化アルミナ
- 53 細孔（ナノホール）
- 54 バリア層

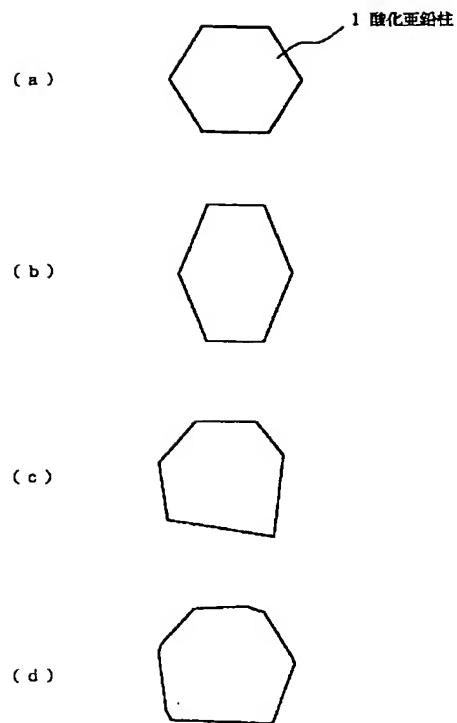
【図1】



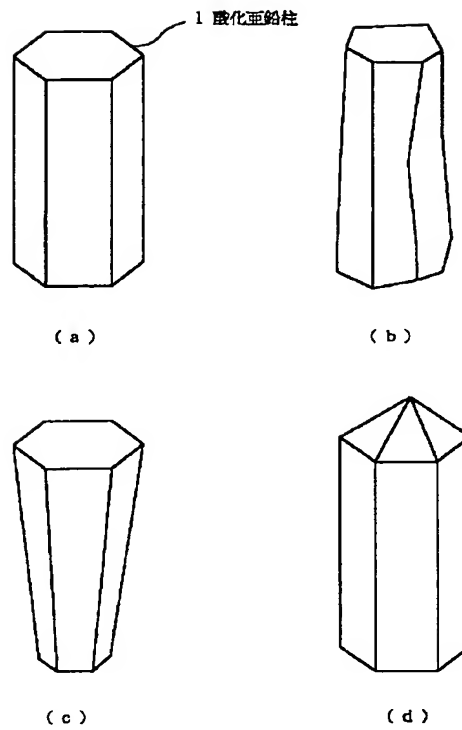
【図8】



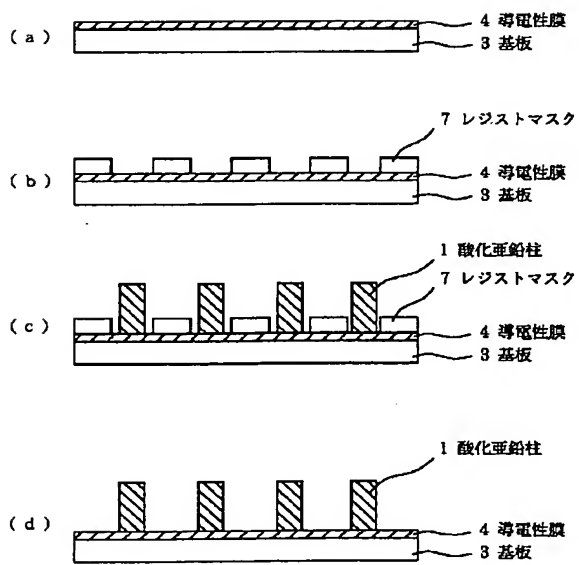
【図2】



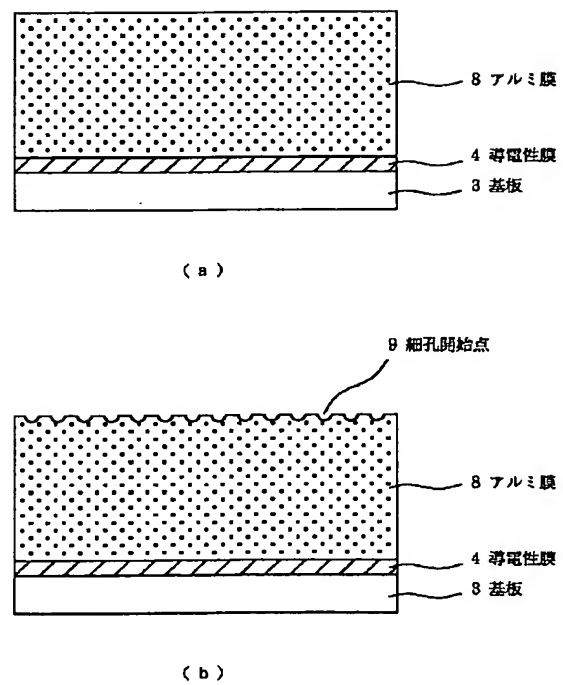
【図3】



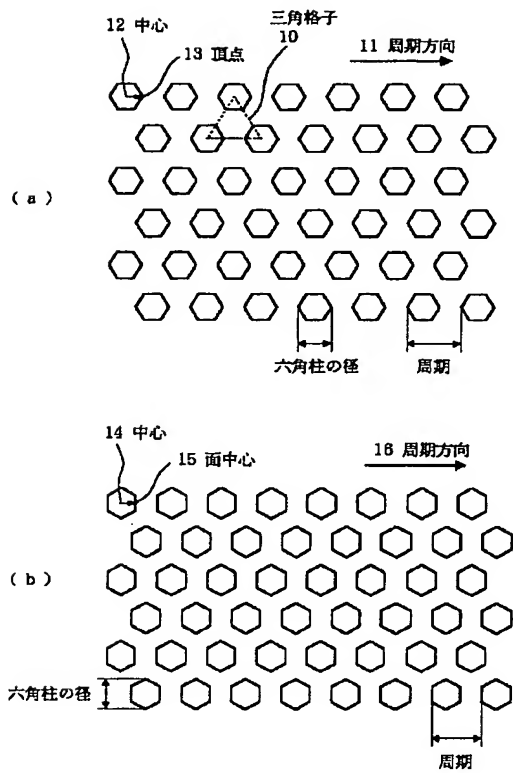
【図5】



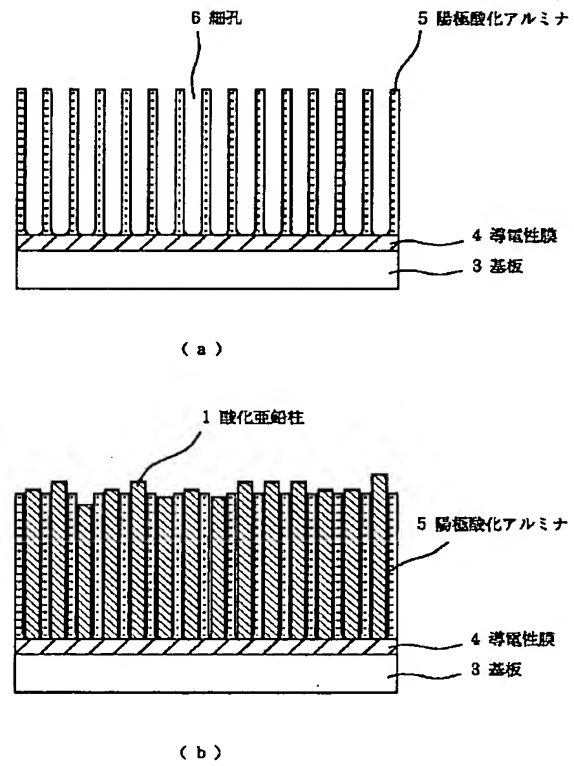
【図6】



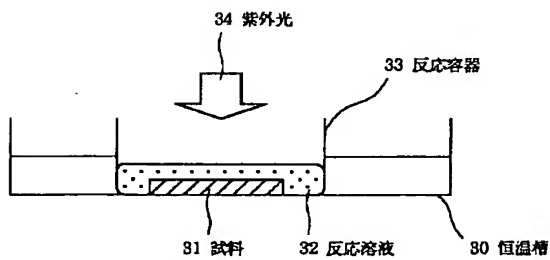
【図4】



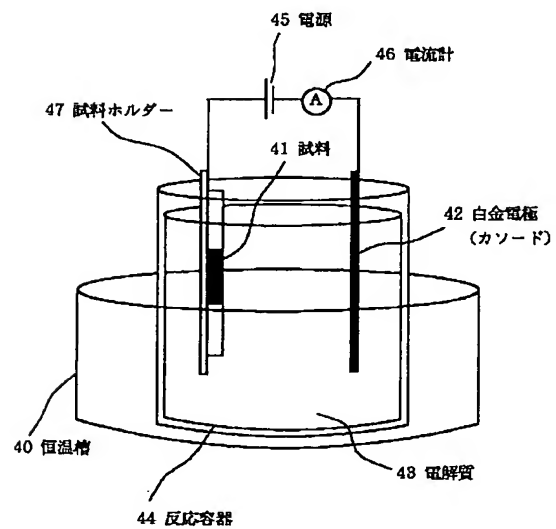
【図7】



【図10】



【図11】



【図 9】

